PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09B 67/22, B41M 5/38 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/35926**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01201

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1997 (10.03.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 11 351.2 22. März 1996 (22.03.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). KRÄH, Claudia [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Medicusstrasse 12, D-68165 Mannheim (DE). WÜRTHNER, Frank [DE/DE]; Meerlachstrasse 5, D-68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: DYE MIXTURES CONTAINING THIENYL AND/OR THIAZOLAZO DYES

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN, ENTHALTEND THIENYL- UND/ODER THIAZOLAZOFARBSTOFFE

(57) Abstract

Dye mixtures containing one or more thienyl and/or thiazolazo dyes with a coupling component of the aminothiazol, anilin or tetrahydroquinoline series, one or more dyes from the class of monoazo or diazo, methine, azamethine, anthraquinone, nitro or quinophthalone dyes, the maximum absorption of which is at a wavelength of 410 to 520 nm, and possibly one or more dyes from the class of monoazo or diazo, methine, azamethine, anthraquinone, nitro or quinophthalone dyes, the maximum absorption of which is at a wavelength of 600 to 700 nm, where the half-width value of the maximum absorption is at least 2000 cm^{-1}, a process for the thermal transfer of said dye mixtures and their use in dyeing or printing synthetic materials.

(57) Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Thienyl- und/oder Thiazolazofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Aminothiazol-, Anilin- oder Tetrahydrochinolinreihe, einen oder mehrere Farbstoffe aus der Klasse der Monoazo- oder Disazofarbstoffe, der Methinfarbstoffe, der Azamethinfarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe oder der Chinophthalonfarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 410 bis 520 nm aufweisen, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Farbstoffe aus der Klasse der Monoazo- oder Disazofarbstoffe, der Methinfarbstoffe, der Azamethinfarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe oder der Chinophthalonfarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 600 bis 700 nm aufweisen, wobei die Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums mindestens 2000 cm^{-1} beträgt, ein Verfahren zum thermischen Transfer dieser Farbstoffmischungen sowie ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Materialien.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

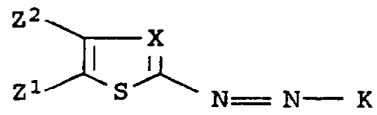
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Farbstoffmischungen, enthaltend Thienyl- und/oder Thiazolazofarbstoffe

Beschreibung

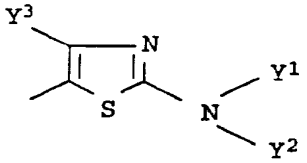
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe (F1) der Formel I



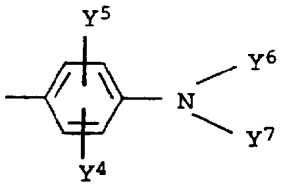
(I),

in der

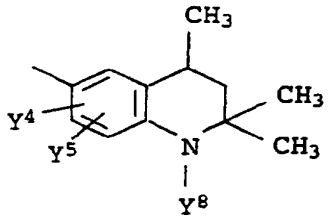
K für einen Rest der Formel



,



oder



steht und

X Stickstoff oder den Rest C-Z^3,

Z^1 Nitro, Cyano, C_1-C_6-Alkanoyl, Benzoyl, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_1-C_8-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T für den Rest einer CH-aciden Verbindung der Formel H_2T steht,

Z^2 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_8-Alkylthio, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylthio, C_1-C_8-Alkylsufonyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl,

C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl oder C_1-C_8-Alkoxycarbonyl,

Z^3 C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, Cyano, Nitro oder Wasserstoff,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy, deren Alkylkette jeweils durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Phenyl substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5-C_7-Cycloalkyl, C_3-C_4-Alkenyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Y^1 und Y^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome aufweisen kann, oder Y^1 auch Wasserstoff,

Y^3 C_1-C_{10}-Alkyl, C_5-C_7-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Hydroxy, C_1-C_6-Alkoxy, dabei insbesondere Methoxy oder Ethoxy, C_1-C_4-Alkylsulfonylamino, C_1-C_8-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino oder den Rest $-NHCOY^9$ oder $-NHCO_2Y^9$, wobei Y^9 die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, Tolyl oder C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,

Y^5 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy,

Y^6 und Y^7, a) für den Fall, daß X der Rest C-Z^3 ist, unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy, deren Alkylkette jeweils durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Phenyl substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5-C_7-Cycloalkyl, C_3-C_4- Alkenyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Y^6 und Y^7 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome aufweisen kann, oder b) für den Fall, daß X Stickstoff ist, jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist und durch

1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen sein kann, mit der Maßgabe, daß im Fall b) Y^6 und Y^7 verschieden voneinander sind, und

Y^8 Wasserstoff oder den Rest Y^1 bedeuten,

einen oder mehrere Farbstoffe (F2), die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 410 bis 530 nm aufweisen und gegebenefalls einen oder mehrere Farbstoffe (F3), die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 600 bis 700 nm aufweisen, wobei die Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums der Farbstoffe F2 und F3 mindestens 2000 cm^{-1} beträgt,

ein Verfahren zum thermischen Transfer dieser Farbstoffe sowie ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Materialien.

Beim Thermotransferdruckverfahren wird ein Transferblatt, das einen thermisch transferierbaren Farbstoff in einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Hilfsmitteln, auf einem Träger enthält, mit einer Energiequelle, z.B. mit einem Heizkopf oder einem Laser, durch kurze Heizimpulse (Dauer: Bruchteile einer Sekunde) von der Rückseite her erhitzt, wodurch der Farbstoff aus dem Transferblatt migriert und in die Oberflächenbeschichtung eines Aufnahmemediums hineindiffundiert. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Steuerung der zu übertragenden Farbstoffmenge (und damit die Farbabstufung) durch Einstellung der von der Energiequelle abzugebenden Energie leicht möglich ist.

Allgemein wird die Farbaufzeichnung unter Verwendung der drei subtraktiven Grundfarben Gelb, Magenta, Cyan (und gegebenenfalls Schwarz) durchgeführt.

Es ist bekannt, das Thermotransferdruckverfahren mit einzelnen Farbstoffen oder auch mit Mischungen von Farbstoffen durchzuführen. Dabei hat sich jedoch gezeigt, daß die zur Anwendung kommenden Farbstoffe häufig noch anwendungstechnische Mängel aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Farbstoffmischungen im schwarzen Farbbereich bereitzustellen, die sich in vorteilhafter Weise zur thermischen Übertragung eignen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffmischungen gefunden.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenyl-, Pyridyl- oder Thienylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, Substituenten auf.

Es folgt eine beispielhafte Aufzählung von Resten, wie sie in den Formeln definiert sind. Dabei werden auch Reste erwähnt, die sich in nachfolgenden Formeln befinden.

Alkylreste sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285), 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Propoxycarbonylethyl, 2-Isopropoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Propoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Methoxycarbonylbutyl, 2- oder 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2- oder 4-Propoxycarbonylbutyl, 2- oder 4-Butoxycarbonylbutyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2-Propoxycarbonyloxyethyl, 2-Isopropoxycarbonyloxyethyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2- oder 3-Propoxycarbonyloxypropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2- oder 4-Methoxycarbonyloxybutyl, 2- oder 4-Ethoxycarbonyloxybutyl, 2- oder 4-Propoxycarbonyloxybutyl, 2- oder 4-Butoxycarbonyloxybutyl, Benzyl- 2-Phenylethyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzyl, 2-, 3- oder 4-Nitrobenzyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl oder 2- oder 4-Hydroxybutyl.

Alkenylreste sind z.B. Prop-1-en-3-yl, But-2-en-4-yl oder 2-Methylprop-1-en-3-yl.

Cycloalkylreste sind z.B. Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Cycloheptyl.

Phenylreste sind z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

Carbamoylreste sind z.B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl,Phenylcarbamoyl, 2-Methylphenylcarbamoyl oder 2-Nitrophenylcarbamoyl.

Alkylthio- und Phenylthioreste sind z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Isooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Nonylthio, Isononylthio, Decylthio, Isodecylthio, Benzylthio, 1- oder 2-Phenylethylthio, Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio, 2-Chlorphenylthio oder 2-Nitrophenylthio.

Alkoxy- und Alkenyloxyreste sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Benzyloxy, 1- oder 2-Phenylethoxy, Allyloxy oder Methallyloxy.

Halogen ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Alkylsulfonyl- und Phenylsulfonylreste sind z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Heptylsulfonyl, Octylsulfonyl, 2-Ethylhexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl, 2-Chlorphenylsulfonyl. oder 2-Nitrophenylsulfonyl.

Alkoxycarbonyl- oder Alkenyloxycarbonylreste sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxy-

carbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Isooctyloxycarbonyl, 2-Ethylhexyloxycarbonyl, 2-Phenoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Phenoxypropoxycarbonyl oder 2- oder 4-Phenoxybutoxycarbonyl, Allyloxycarbonyl oder Methallyloxycarbonyl.

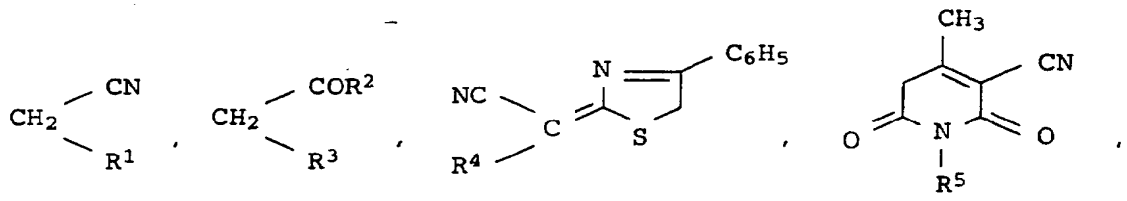
Alkanoyl- und Benzoylreste sind z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl, 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrobenzoyl.

Alkanoylamino-, Benzoylamino-, Alkoxycarbonylamino-, Alkylsulfonylamino- und Mono- oder Dialkylaminosulfonylaminoreste sind z.B. Acetylamino, Propionylamino, Methoxyacetylamino, Benzoylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino, Isopropylsulfonylamino, Butylsulfonylamino, Mono- oder Dimethylaminosulfonylamino, Mono- oder Diethylaminosulfonylamino, Mono- oder Dipropylaminosulfonylamino, Mono- oder Diisopropylaminosulfonylamino, Mono- oder Dibutylaminosulfonylamino oder (N-Methyl-N-ethylaminosulfonyl)amino.

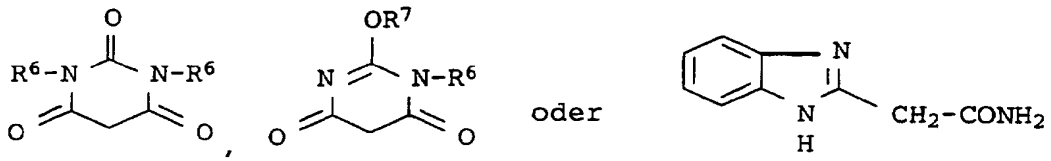
Sulfamoylreste sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl, 2-Ethylsulfamoyl, 2-Methoxyethylsulfamoyl, 2-Ethoxyethylsulfamoyl, 3,6-Dioxaheptylsulfamoyl, 3,6-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,8-Dioxanonylsulfamoyl, 3,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 3,7-Dioxanonylsulfamoyl, 4,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,7-Dioxanonylsulfamoyl oder 4,8-Dioxadecylsulfamoyl.

Wenn die Reste Y^1 und Y^2 oder Y^6 und Y^7 jeweils zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Thiomorpholinyl-S,S-dioxid, Piperazinyl oder N-(C_1-C_4-Alkyl)piperazinyl, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazinyl, in Betracht kommen.

Wenn Z^1 für den Rest -CH=T steht, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H_2T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H_2T z.B. Verbindungen der Formel



(IIa) (IIb) (IIc) (IId)



(IIe) (IIf) oder (IIg)

in Betracht kommen, wobei

R^1 Cyano, Nitro, C_1-C_6-Alkanoyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Benzoyl, C_1-C_8-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, Carbamoyl, C_1-C_4-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,

R^2 C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder C_3-C_4-Alkenyloxy,

R^3 C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

R^4 Cyano, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl oder C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl,

R^5 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl,

R^6 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder Phenyl und

R^7 C_1-C_6-Alkyl bedeuten.

Dabei ist der Rest, der sich von Verbindungen der Formel IIa, IIb oder IIc ableitet, worin R^1 Cyano, C_1-C_4-Alkanoyl, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl oder C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl, R^2 C_1-C_4-Alkyl,

C_1-C_4-Alkoxy oder C_3-C_4-Alkenyloxy, R^3 C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl und R^4 Cyano bedeuten, hervorzuheben.

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest, der sich von Verbindungen der Formel IIa, IIb oder IIc ableitet, worin R^1 Cyano, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl oder C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl, R^2 C_1-C_4-Alkoxy oder C_2-C_4-Alkenyloxy, R^3 C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder C_3-C_4-Alkenyloxycarbonyl und R^4 Cyano bedeuten.

Die Farbstoffe F2 und F3 stammen vorzugsweise aus der Klasse der Monoazo- oder Disazofarbstoffe, der Methinfarbstoffe, der Azamethinfarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe oder der Chinophthalonfarbstoffe, wobei Farbstoffe aus der Klasse der Monoazo- und/oder Methinfarbstoffe besonders zu nennen sind.

Geeignete Monoazofarbstoffe sind z.B. solche, deren Diazokomponente aus der Reihe der Aminoisothiazole oder Aniline und deren Kupplungskomponente aus der Reihe der Aminothiazole, Aniline oder Tetrahydrochinoline stammen.

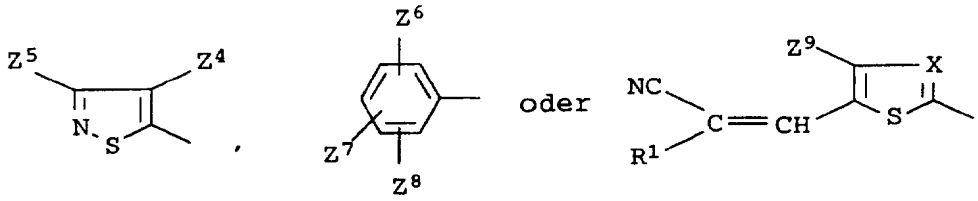
Besonders zu nennen sind dabei Azofarbstoffe der Formel III



(III),

in der K die obengenannte Bedeutung besitzt und

D für einen Rest der Formel



steht, worin

Z^4 Wasserstoff, Cyano, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_1-C_6-Alkanoyl, Thiocyanato, Halogen oder Nitro,

Z^5 Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_{10}-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_{10}-Alkylthio, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Thienyl, C_1-C_4-Alkylthienyl,

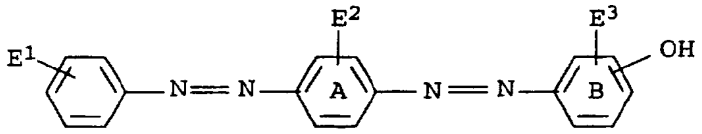
Pyridyl oder C_1-C_4-Alkylpyridyl oder Z^4 und Z^5 zusammen den Rest eines anellierten Benzolrings,

Z^6, Z^7 und Z^8 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, gegebenenfalls durch Phenoxy substituiertes C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_1-C_8-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl oder Z^3 und Z^4 zusammen einen Rest der Formel CO-NW-CO, worin W die Bedeutung von C_1-C_{10}-Alkyl, besitzt, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist,

Z^9 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, halogen oder Nitro substituiertes Phenyl bedeuten und

R^1 und X jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Geeignete Disazofarbstoffe gehorchen z.B. der Formel IV

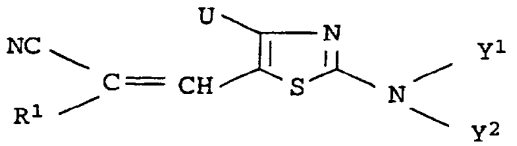


(IV),

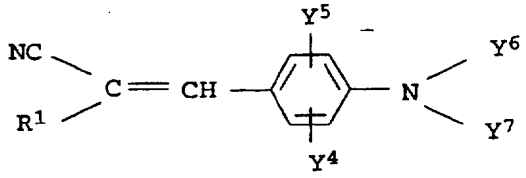
worin

E^1 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder Nitro,
E^2 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy und
E^3 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl bedeuten und
die Ringe A und B jeweils benzoanelliert sein können.

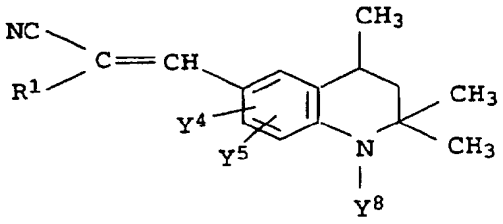
Geeignete Methinfarbstoffe gehorchen z.B. den Formeln V bis VII



(V),



(VI),



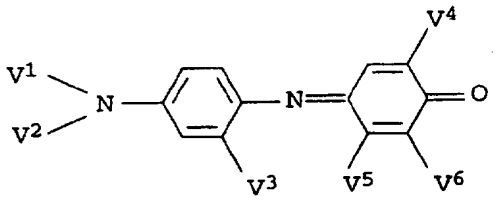
(VII),

worin

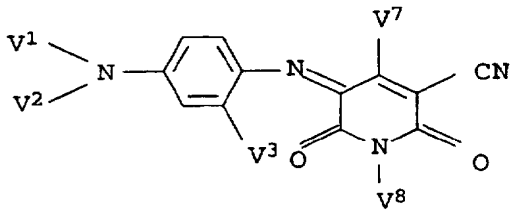
U Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8-Alkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Benzyl, C_5-C_7-Cycloalkyl, Thienyl, Hydroxy oder C_1-C_8-Monoalkylamino bedeutet und

R^1, Y^1, Y^2, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 und Y^8 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Geeignete Azamethinfarbstoffe gehorchen z.B. der Formel VIII oder IX



(VIII),



(IX),

worin

V^1, V^2, V^7 und V^8 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_6-Alkyl,

V^3 Wasserstoff oder C_1-C_8-Alkanoylamino,

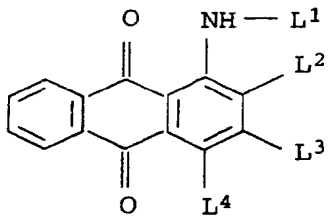
V^4 C_1-C_8-Alkanoylamino oder C_1-C_8-Mono- oder Dialkylcarbamoyl,

V^5 C_1-C_4-Alkyl und

V^6 Halogen oder

V^5 und V^6 zusammen den Rest eines anellierten Benzolrings bedeuten.

Geeignete Anthrachinonfarbstoffe gehorchen z.B. der Formel XI

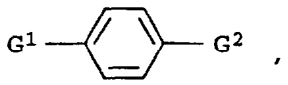


(XI),

in der

L^1 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

L^2 und L^3 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder C_1-C_4-Alkylphenyl substituiertes C_1-C_{10}-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_{10}-Alkylthio, Halogen, Hydroxyphenyl, C_1-C_4-Alkoxyphenyl oder einen Rest der Formel

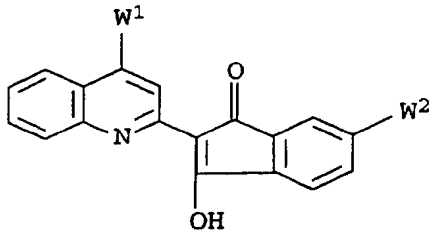


,

worin G^1 für Sauerstoff oder Schwefel und G^2 für Wasserstoff oder C_1-C_8-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

L^4 Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_{10}-Alkylthio bedeuten.

Geeignete Chinophthalonfarbstoffe gehorchen z.B. der Formel XII



(XII),

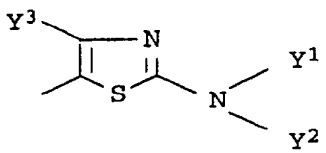
in der

W^1 Wasserstoff oder Halogen und

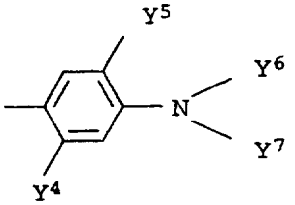
W^2 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl bedeuten.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der Z^1 Cyano, C_1-C_4-Alkanoyl oder einen Rest der Formel $-CH=C(CN)_2$ oder $-CH=C(CN)COOQ$, worin Q für C_1-C_8-Alkyl steht, und Z^2 C_1-C_4-Alkyl, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der K für einen Rest der Formel



oder



steht, in der

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, oder Y^1 auch Wasserstoff,

Y^3 C_1-C_6-Alkyl, C_5-C_7-Cycloalkyl, Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl,

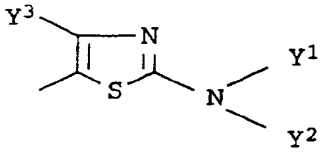
Y^5 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkoxy und

Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, bedeuten.

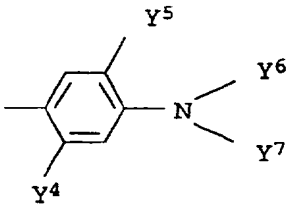
Bevorzugt sind weiterhin Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der X Stickstoff oder den Rest C-CN bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der Z^1 Cyano oder Formyl und Z^2 C_1-C_4-Alkyl, Chlor oder C_1-C_4-Alkoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I in der K für einen Rest der Formel



oder



steht,

in der

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

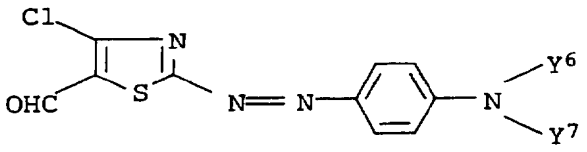
Y^3 C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl,

Y^5 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkoxy und

Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl bedeuten.

Von ganz besonderem technischen Interesse sind Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoff F1 einen Farbstoffs der Formel Ia



(Ia),

in der Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_4-Alkyl bedeuten, wobei der Farbstoff der Formel Ia, in der Y^6 Ethyl und Y^7 Propyl bedeuten, besonders zu nennen ist.

Von besonderem Interesse sind Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel III, in der

Z^4 Wasserstoff oder Cyano,

Z^5 gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_6-Alkylthio oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Thienyl,

Z^6, Z^7 und Z^8 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder gegebenenfalls durch Phenoxy substituiertes C_1-C_6-Alkoxycarbonyl, C_1-C_6-Alkylsulfonyl oder Z^6 und Z^7 zusammen einen Rest der Formel CO-NW-CO, worin W die obengenannte Bedeutung besitzt,

Z^9 C_1-C_4-Alkoxy oder Halogen,

R^1 Cyano oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl,

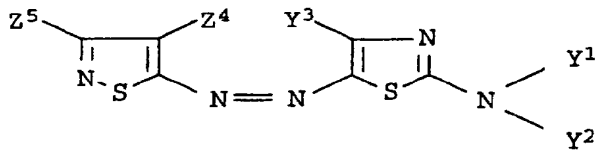
X Stickstoff oder den Rest C-CN,

Y^1, Y^2, Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy oder Phenyl substituiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

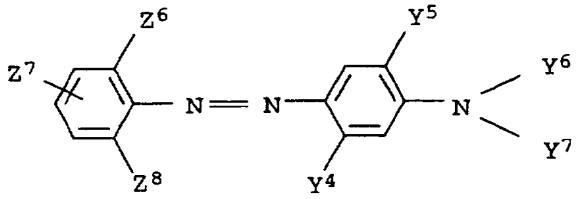
Y^3 C_1-C_{10}-Alkyl und

Y^4 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Ethoxy oder C_1-C_6-Alkanoylamino bedeuten.

Hervorzuheben sind Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel IIIa oder IIIb



(IIIa),



(IIIb),

worin

Y^1, Y^2, Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_6-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, C_1-C_4-Alkanoyloxy oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy substituiert ist,

Y^3 C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl,

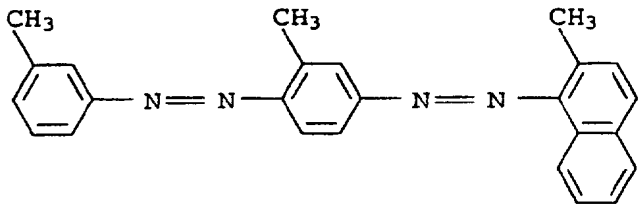
Y^5 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy,

Z^4 Wasserstoff oder Cyano,

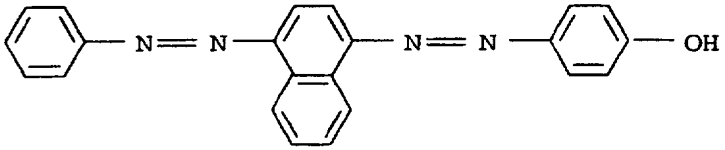
Z^5 C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl oder

Z^6, Z^7 und Z^8 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Nitro, Cyano oder Halogen bedeuten.

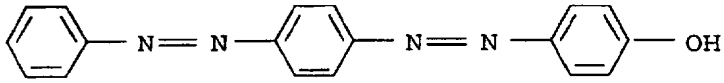
Hervorzuheben sind weiterhin Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Disazofarbstoffe der Formeln



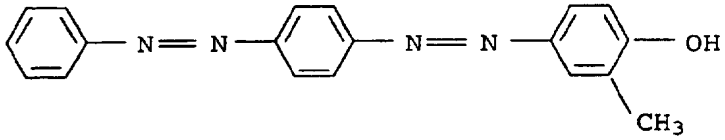
(IVa),



(IVb),

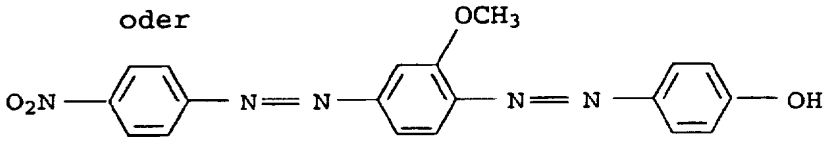


(IVc),



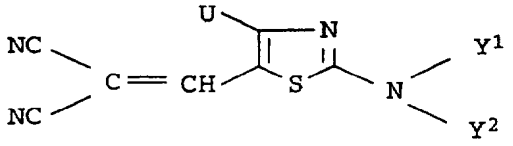
(IVd)

oder



(IVe).

Hervorzuheben sind weiterhin Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Methinfarbstoffe der Formel Va



(Va),

in der

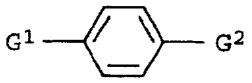
U gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl und

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_6-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy oder Phenyl substituiert ist

und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, bedeuten.

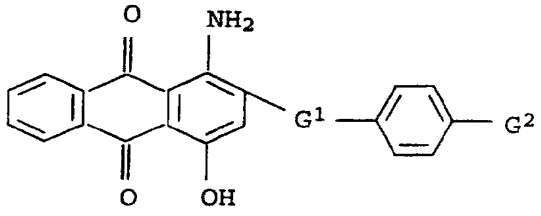
Weiterhin hervorzuheben sind Farbstoffmischungen, die als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel XI enthalten, in der L^1 Wasserstoff und L^4 Hydroxy bedeuten und L^2 und L^3 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin hervorzuheben sind Farbstoffmischungen, die als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel XI enthalten, in der L^2 und/oder L^3 einen Rest der Formel



bedeuten, worin G^1 und G^2 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin hervorzuheben sind Farbstoffmischungen, die als Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3 einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel XIa



(XIa),

enthalten, in der G^1 und G^2 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Wichtig sind Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe F2 und einen oder mehrere Farbstoffe F3.

Besonders wichtig sind Farbstoffmischungen, enthaltend als Farbstoffe F2 und F3 einen oder mehrere Farbstoffe aus der Klasse der Monoazofarbstoffe und/oder der Methinfarbstoffe.

Besonders wichtig sind weiterhin Farbstoffmischungen enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel I und als Farbstoffe F2 und F3 einen oder mehrere Farbstoffe aus der Klasse der Monoazofarbstoffe, insbesondere solche der Formel III, und/oder einen

oder mehrere Methinfarbstoffe, insbesondere solche der Formel V, VI oder VII.

Daneben werden Farbstoffmischungen bevorzugt, in denen die Substituenten in den Formeln aus einer Kombination der oben aufgeführten bevorzugten Substituenten ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten in der Regel, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischung, 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F1 sowie 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischung 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F1, 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F2 und 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F3, wobei die Summe der Einzelfarbstoffe selbstverständlich 100 Gew.-% ergibt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen einen bis drei Farbstoffe F1, einen Farbstoff F2 und einen oder zwei Farbstoffe F3.

Von besonderer Bedeutung sind Farbstoffmischungen, in denen die Komponenten F1 und F2 und gegebenenfalls F3 so aufeinander abgestimmt sind, daß nach ihrem thermischen Transfer graue oder schwarze Drucke entstehen, die ein möglichst geringes Chroma nach CIELAB aufweisen.

Die neuen Farbstoffmischungen können nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Abmischen der Einzelfarbstoffe im obengenannten Gewichtsverhältnis erhalten werden.

Die in den Mischungen enthaltenen Farbstoffe sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannter Weise erhalten werden.

Sie sind z.B. in der DE-A-3 108 077, EP-A-201 896, EP-A-235 939, EP-A-390 027, EP-A-546 403, WO-A-96/03462, US-A-4 764 178, EP-A-509 302, EP-A-416 434, EP-A-83 553 sowie in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. III, Seiten 391 bis 413, Academic Press, New York, London, 1970, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aus. Sie weisen eine hohe Löslichkeit im Farbband (gute Kompatibilität mit dem Bindemittel), eine hohe Stabilität in der Druckfarbe, eine gute

Transferierbarkeit, eine hohe Bildstabilität (d.h. gute Lichtechtheit sowie gute Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, z.B. Feuchtigkeit, Temperatur oder Chemikalien) auf und gewährleisten eine flexible coloristische Anpassung an die restlichen subtraktiven Grundfarben, wodurch hochwertige Farbenräume resultieren.

Insbesondere hervorzuheben ist die spektral gleichmäßige Abnahme der Einzelkomponenten bei Bestrahlung, d.h. der Einzelfarbstoff mit der geringeren Lichtechtheit nimmt in der Regel nicht bevorzugt ab.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich eine eingangs näher bezeichnete Farbstoffmischung befindet.

Zur Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Farbstoffträger werden die Farbstoffmischungen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder in Mischungen von Lösungsmitteln mit einem oder mehreren Bindemitteln, gegebenenfalls unter Zugabe von Hilfsmitteln, zu einer Druckfarbe verarbeitet. Diese enthält die Farbstoffe vorzugsweise in molekulardispers gelöster Form. Die Druckfarbe kann mittels einer Rakel auf den inerten Träger aufgetragen und die Färbung an der Luft getrocknet werden. Geeignete organische Lösungsmittel für die Farbstoffmischungen sind z.B. solche, in denen die Löslichkeit der Farbstoffmischungen bei einer Temperatur von 20°C größer als 1 Gew.-%, vorzugsweise größer als 5 Gew.-% ist.

Beispielhaft seien Ethanol, Propanol, Isobutanol, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Methylethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Toluol, Chlorbenzol oder deren Mischungen genannt.

Als Bindemittel kommen alle Resins oder Polymermaterialien in Betracht, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und die die Farbstoffmischungen an den inerten Träger abriebfest zu binden vermögen. Dabei werden solche Bindemittel bevorzugt, die die Farbstoffmischung nach Trocknung der Druckfarbe an der Luft in Form eines klaren, transparenten Films aufnehmen, ohne daß dabei eine sichtbare Auskristallisation der Farbstoffmischung auftritt.

Solche Bindemittel sind beispielsweise in der US-A-5 132 438 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen genannt. Darüber hinaus sind gesättigte lineare Polyester zu nennen.

Bevorzugte Bindemittel sind Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Cellulosepropionat oder gesättigte lineare Polyester.

Das Gewichtsverhältnis Bindemittel: Farbstoffmischung beträgt im allgemeinen 1:1 bis 10:1.

Als Hilfsmittel kommen z.B. Trennmittel in Betracht, wie sie in der US-A-5 132 438 oder den entsprechend dort zitierten Patentanmeldungen genannt sind. Darüber hinaus sind besonders organische Additive zu nennen, welche das Auskristallisieren der Transferfarbstoffe bei Lagerung oder beim Erhitzen des Farbbandes verhindern, z.B. Cholesterin oder Vanillin.

Geeignete inerte Träger sind z.B. in der US-A-5 132 438 oder in den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen beschrieben. Die Dicke des Trägers beträgt im allgemeinen 3 bis 30 µm, vorzugsweise 5 bis 10 µm.

Als Farbstoffnehmerschicht kommen prinzipiell alle temperaturstabilen Kunststoffschichten mit Affinität zu den zu transferierenden Farbstoffen in Betracht, z.B. modifizierte Polycarbonate oder Polyester. Weitere Einzelheiten dazu können z.B. aus der US-A-5 132 438 oder den entsprechenden dort zitierten Patentanmeldungen entnommen werden.

Die Übertragung erfolgt mittels einer Energiequelle, z.B. mittels eines Lasers oder eines Thermokopfes, wobei letzterer auf eine Temperatur von $\geq$ 300°C aufheizbar sein muß, damit der Farbstofftransfer im Zeitbereich t: $0 < t < 15$ msec erfolgen kann. Dabei migriert der Farbstoff aus dem Transferblatt und diffundiert in die Oberflächenbeschichtung des Aufnahmemediums.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich weiterhin vorteilhaft zum Färben oder Bedrucken (auch mittels des Ink-Jet-Verfahrens) von synthetischen Materialien, z.B. von Polyestern, Polyamiden oder Polycarbonaten. Insbesondere zu nennen sind textile Materialien, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, oder Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle, Viskose oder Wolle. Die färbe- und Druckbedingungen sind an sich bekannt und schließen auch das Färben in überkritischem Kohlendioxid mit ein. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können auch zum Färben von keratinischen Fasern, z.B. bei der Haarfärbung oder der Färbung von Pelzen, verwendet werden

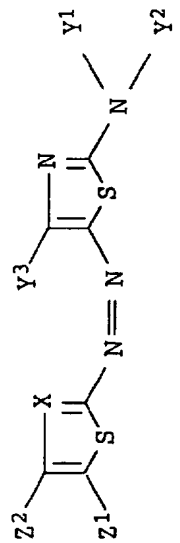
Die neuen Farbstoffmischungen eignen sich weiterhin vorteilhaft für die Herstellung von Farbfiltern, wie sie z.B. in der EP-A-399 473 beschrieben sind.

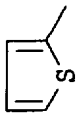
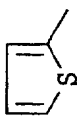
Schließlich können sie auch vorteilhaft als Farbmittel für die Herstellung von Tonern für die Elektrophotographie verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Im folgenden sind zunächst die Einzelfarbstoffe aufgeführt, die als Mischungspartner dienten.

Tabelle 1



Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^3	Y^1 / Y^2
1	CHO	Cl	CCN		C_3H_7 / $C_3H_6OC_2H_4OCH_3$
2	CN	CH_3	CCN	C_6H_5	C_3H_7 / $C_3H_6OC_2H_4OCH_3$
3	CN	CH_3	$CCO_2C_2H_5$		C_2H_5 / $C_3H_6OC_2H_4OCH_3$

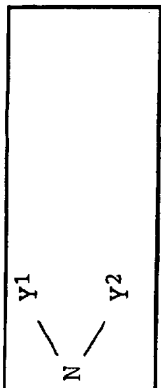
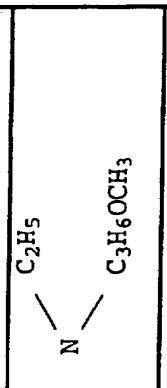
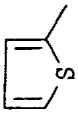
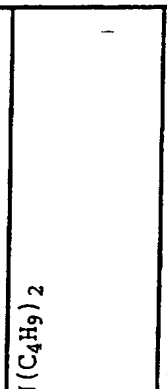
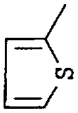
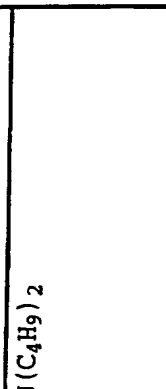
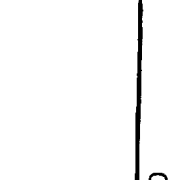
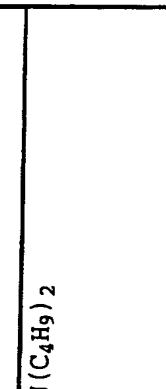
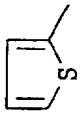
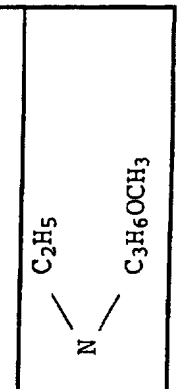
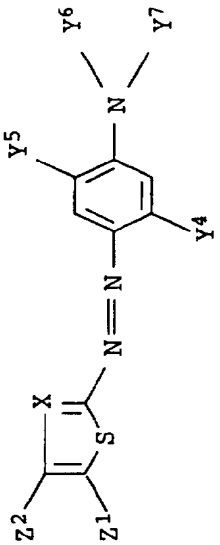
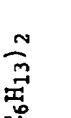
Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^3	
4	CHO	Cl	CCN	C_6H_5	
5	CHO	Cl	CCN		
6	CHO	OC_2H_5	CCN		
7		Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	
8	CN	CH_3	CCO_2CH_3		

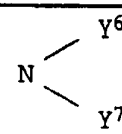
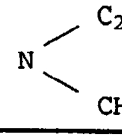
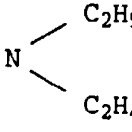
Tabelle 2



Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^5	Y^6 / Y^7
9	CHO	Cl	CCN	H	H	$N(CH_3)(C_3H_7)$
10	CHO	Cl	CCN	H	H	$N(CH_3)(C_4H_9)$
11	CHO	Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	H	$N(C_2H_5)_2$

Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^5	
12	CHO	Cl	CCN	CH_3	H	
13	CHO	Cl	CCN	C_2H_5	H	$N(C_6H_{13})_2$
14	CHO	Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	OCH_3	$NHCH(CH_3)C_3H_7$
15	CHO	Cl	N	H	H	
16	CN	CH_3	CCN	C_2H_5	H	$N(C_4H_9)_2$

Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^5	Y^6 Y^7
17	CHO	CH_3	CCN	CH_3	OCH_3	$N(C_4H_9)_2$
18	CHO	Cl	CCN	H	H	C_2H_5 C_8H_{17}
19	CHO	OC_2H_5	CCN	CH_3	H	C_2H_5 $C_2H_4CH(CH_3)_2$
20	CHO	OC_2H_5	CCN	H	H	C_4H_9 C_6H_{13}
21	CHO	Cl	CCN	H	H	CH_3 C_6H_{13}

Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^5	
22	CHO	Cl	CCN	$CH(CH_3)_2$	H	$N(C_4H_9)_2$
23	CHO	Cl	N	CH_3	H	$N(C_6H_{13})_2$
24	CHO	Cl	N	H	H	
25	CHO	Cl	N	$C(CH_3)_3$	OCH_3	$NHCH(CH_3)C_4H_9$
26	CHO	Cl	N	H	H	

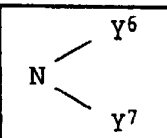
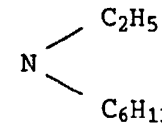
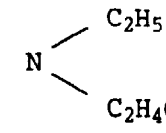
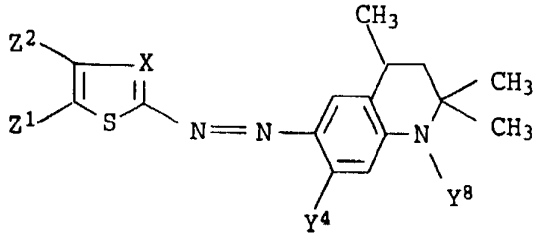
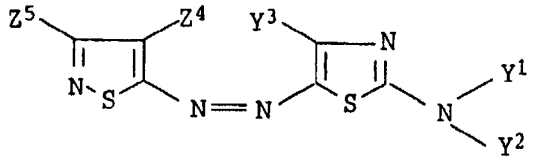
Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^5	
27	CHO	Cl	N	CH_3	H	
28	CHO	Cl	N	H	H	
29	NO_2	Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	H	$N(C_4H_9)_2$
30	CN	Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	OCH_3	$NHCH(CH_3)C_3H_7$

Tabelle 3



Farbstoff Nr.	Z^1	Z^2	X	Y^4	Y^8
31	CHO	Cl	CCN	$C(CH_3)_3$	C_4H_9
32	CHO	Cl	CCN	H	C_2H_5
33	CHO	CH_3	CCN	H	C_2H_5
34	CHO	Cl	CCN	H	C_2H_5

Tabelle 4



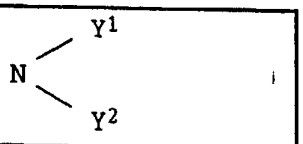
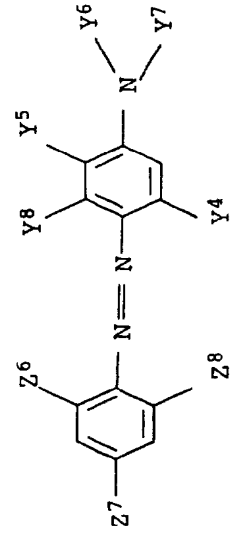
Farbstoff Nr.	Z^4	Z^5	Y^3	
35	CN	CH_3	$C(CH_3)_3$	$N(CH_2C_6H_5)_2$
36			$C(CH_3)_3$	$N(C_2H_5)_2$
37	CN	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	$N(C_4H_9)_2$
38	H	CH_3	$C(CH_3)_3$	$N(C_4H_9)_2$

Tabelle 5



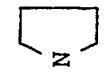
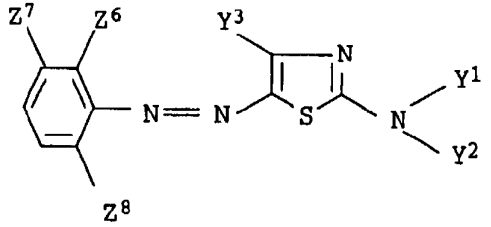
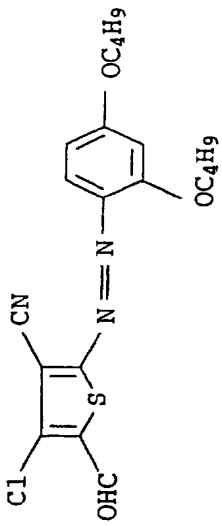
Farbstoff Nr.	Z^6	Z^7	Z^8	Y^4	Y^5	Y^8	Y^6 / Y^7
39	H	NO_2	H	H	OCH_3	H	$N(C_4H_9)_2$
40	Cl	NO_2	Cl	CH_3	H	CH_3	$N(C_4H_9)_2$
41	H	NO_2	H	H	OCH_3	H	$NHCH(CH_3)_2$
42	H	NO_2	H	H	$CH(CH_3)_2$	H	
43	Cl	CN	H	H	H	H	

Tabelle 6

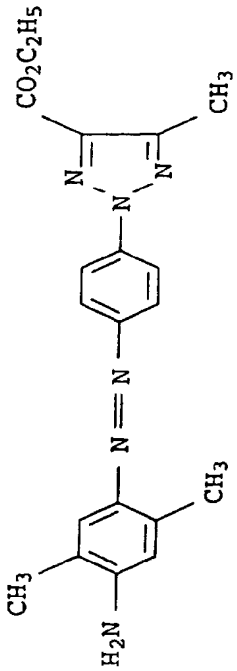


Farbstoff Nr.	Z^6	Z^7	Z^8	Y^3	$N(Y^1)(Y^2)$
44	CN	H	CN	$C(CH_3)_3$	$N(C_4H_9)_2$
45	CN	H	CN	$C(CH_3)_3$	$N(C_2H_5)_2$
46	H	NO_2	H	$C(CH_3)_3$	$N(C_4H_9)_2$

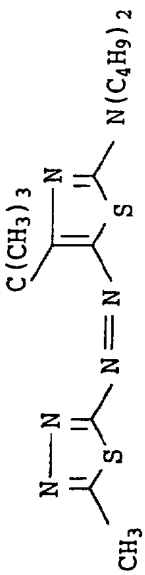
Farbstoff Nr. 47



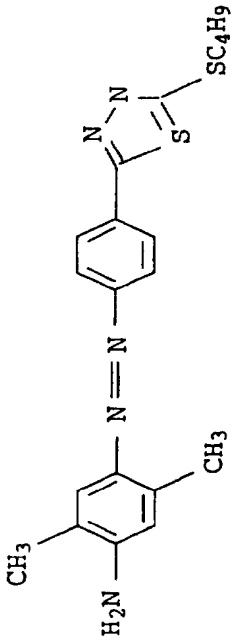
Farbstoff Nr. 48



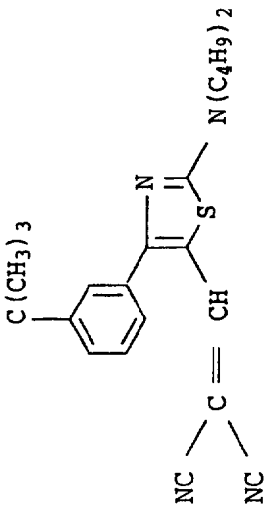
Farbstoff Nr. 49



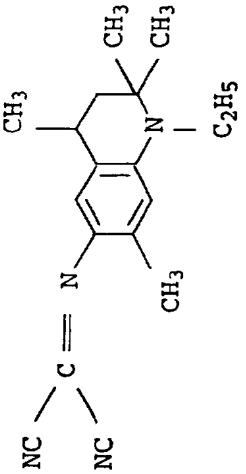
Farbstoff Nr. 50



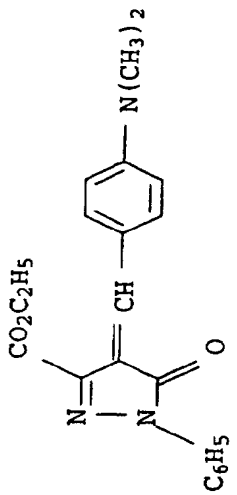
Farbstoff Nr. 51



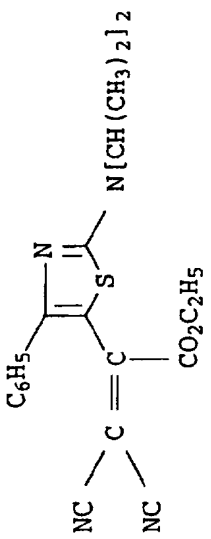
Farbstoff Nr. 52



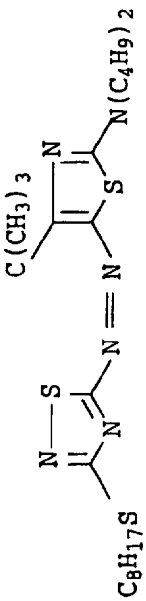
Farbstoff Nr. 53



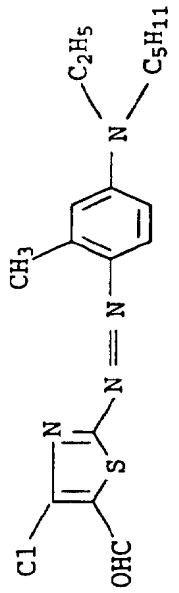
Farbstoff Nr. 54



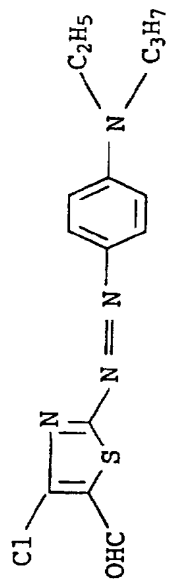
Farbstoff Nr. 55



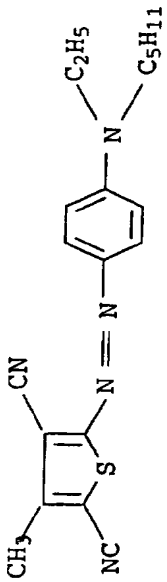
Farbstoff Nr. 56



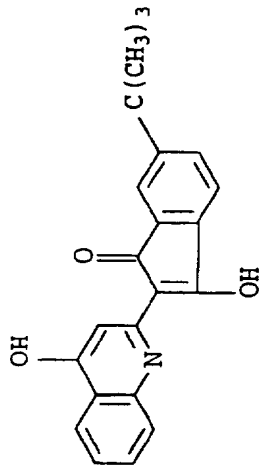
Farbstoff Nr. 57



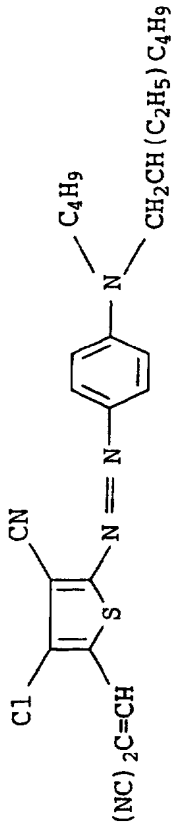
Farbstoff Nr. 58



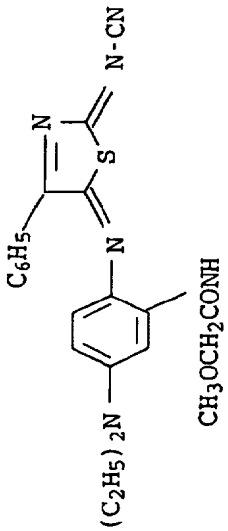
Farbstoff Nr. 59



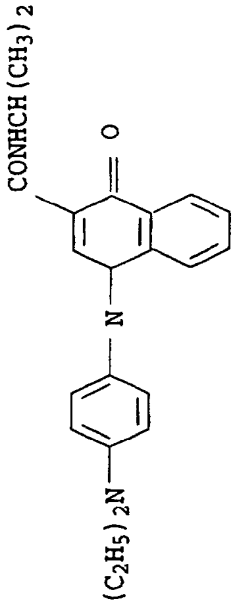
Farbstoff Nr. 60



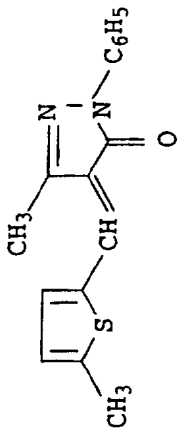
Farbstoff Nr. 61



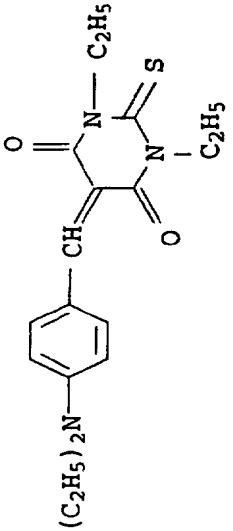
Farbstoff Nr. 62



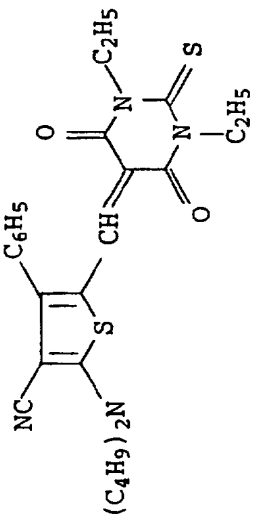
Farbstoff Nr. 63



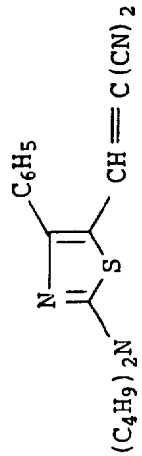
Farbstoff Nr. 64



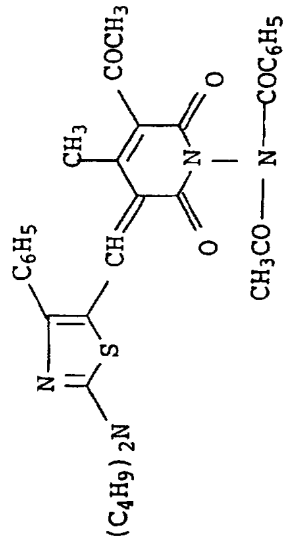
Farbstoff Nr. 65



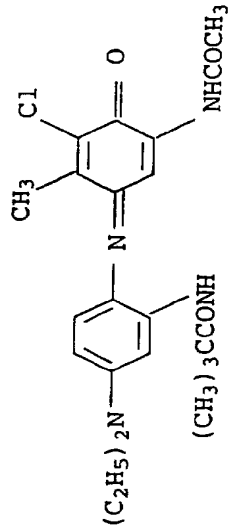
Farbstoff Nr. 66



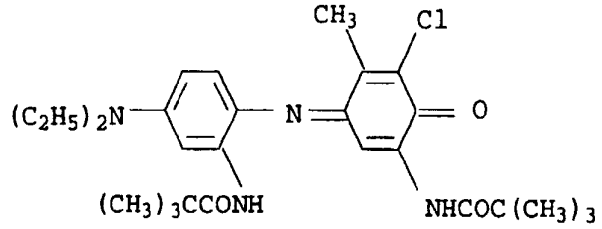
Farbstoff Nr. 67



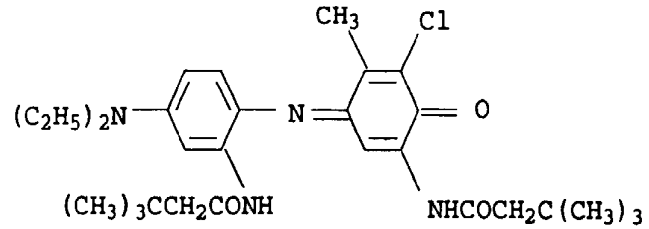
Farbstoff Nr. 68



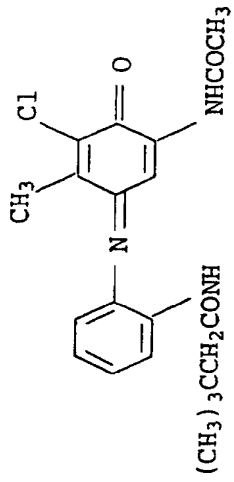
Farbstoff Nr. 69



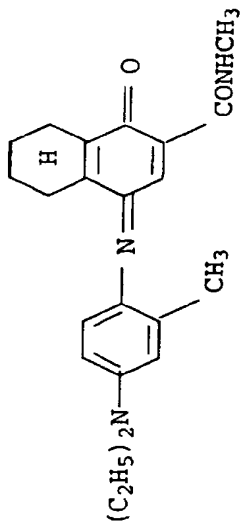
Farbstoff Nr. 70



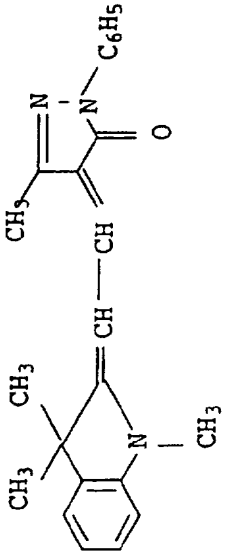
Farbstoff Nr. 71



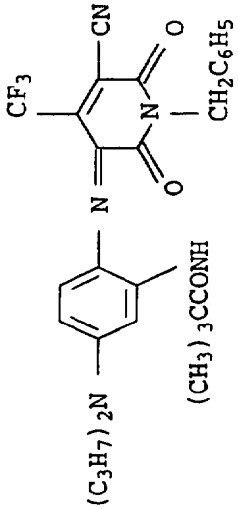
Farbstoff Nr. 72



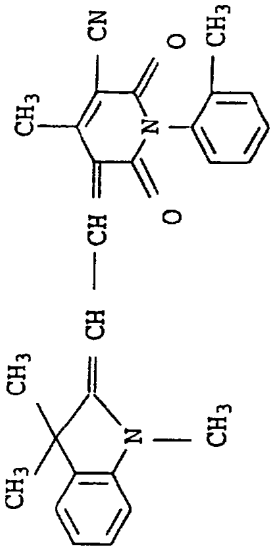
Farbstoff Nr. 73



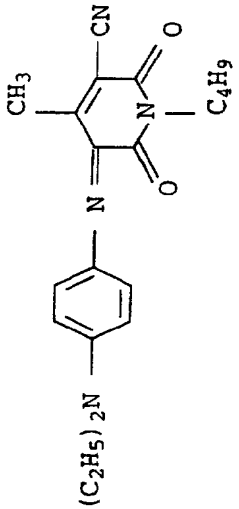
Farbstoff Nr. 74



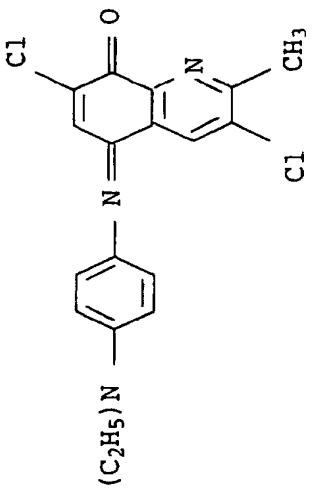
Farbstoff Nr. 75



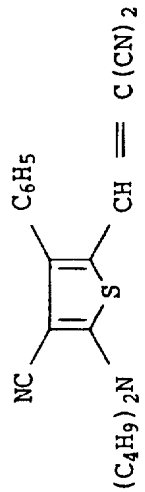
Farbstoff Nr. 76



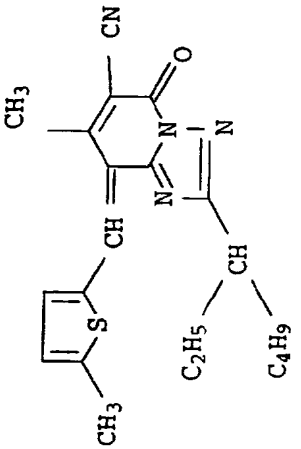
Farbstoff Nr. 77



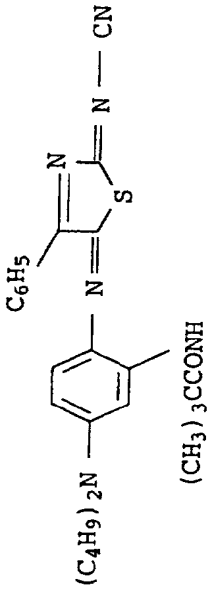
Farbstoff Nr. 78



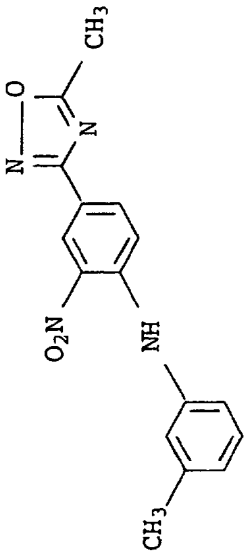
Farbstoff Nr. 79



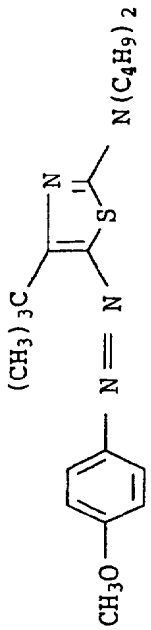
Farbstoff Nr. 80



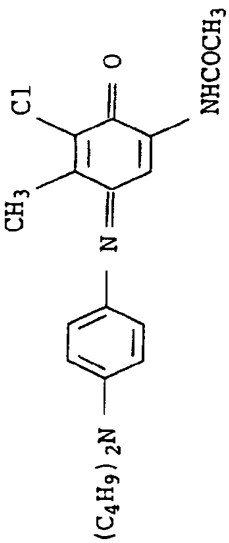
Farbstoff Nr. 81



Farbstoff Nr. 82

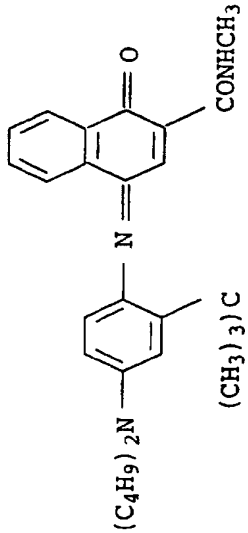


Farbstoff Nr. 83

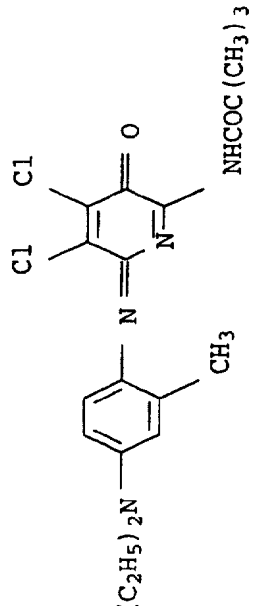


Farbstoff Nr. 84

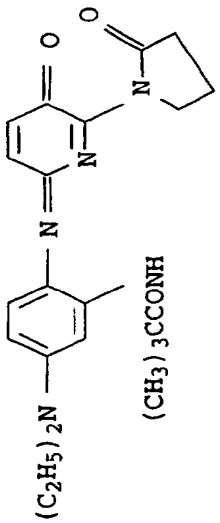
Farbstoff Nr. 85



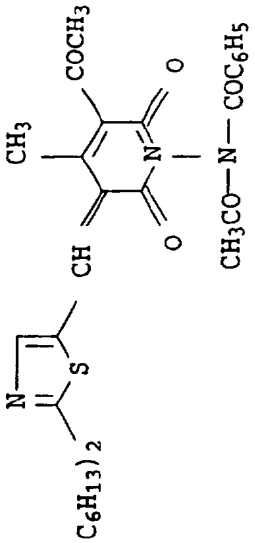
Farbstoff Nr. 86



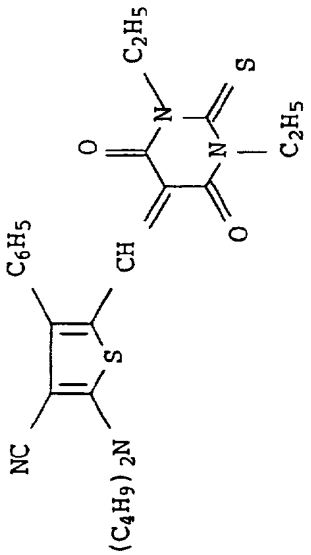
Farbstoff Nr. 87



Farbstoff Nr. 88



Farbstoff Nr. 89



Farbstoff Nr. 90

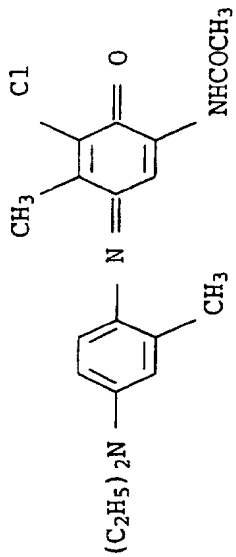


Tabelle 7
Farbstoffmischungen

Mischung Nr.	Farbstoff Nr.	Gew.verhältnis
1	1/35/51	1,7:1,0:0,75
2	2/35/51	1,5:0,8:1,4
3	3/35/51	1,6:0,7:1,3
4	4/35/51	1,7:0,5:1,4
5	5/35/51	1,8:1,0:0,7
6	9/40/51	1,6:1,8:0,4
7	10/40/51	1,0:1,2:0,3
8	5/36/38	1,4:1,0:1,1
9	6/39	1,3:1,0
10	5/40	1,0:1,0
11	7/40	1,0:1,1
12	11/40	1:1,05
13	12/40	1,0:1,0
14	11/47	1,23:1,0
15	11/41	1,25:1,0
16	15/48	1,15:1,0
17	13/40	1,0:1,15
18	14/40	1,0:1,05
19	13/47	1,2:1,0
20	13/49	1,32:1,0
21	16/44	1,0:1,0
22	17/45	1,0:1,0
23	31/45	1,0:1,0
24	31/44	1,0:1,0
25	32/42	1,0:1,15
26	32/40	1,0:1,15
27	14/53	1,3:1,0
28	13/53	1,3:1,0
29	15/51	1,25:1,0
30	12/52	1,0:0,5
31	33/35/51	1,8:1,0:1,3
32	33/55/51	1,3:1,0:0,8
33	18/39	1,0:2,0
34	18/39	1,0:1,5
35	18/39	1,0:1,0

Mischung Nr.	Farbstoff Nr.	Gew.verhältnis
36	18/39	1,5:1,0
37	18/39	2,0:1,0
38	18/50	1,0:1,0
39	18/50	1,5:1,0
40	18/50	2,0:1,0
41	19/40	1,0:1,0
42	19/40	1,0:1,2
43	20/40	1,0:1,0
44	12/46	1,2:0,95
45	21/46	1,25:0,95
46	22/47	1,15:0,90
47	13/47	1,25:1,0
48	23/44	1,0:1,0
49	25/54	1,3:1,0
50	24/46	1,32:0,85
51	26/41	1,0:1,0
52	56/44	1,32:0,85
53	27/45	1,0:1,0
54	28/44	1,0:1,0
55	27/44	1,0:1,0
56	8/35/51	1,6:0,6:1,3
57	7/35/51	1,7:1,0:0,9
58	7/41	1,1:1,0
59	6/39/51	1,3:1,4:0,25
60	29/39/51	1,8:1,5:0,4
61	5/37/38	2,0:1,0:1,0
62	30/46	1,2:1,0
63	14/47	1,25:1,0
64	14/43	1,25:1,0
65	23/44	1,0:1,0
66	34/38	1,2:1,0
67	7/39/51	1,7:1,6:0,4
68	6/41	1,2:1,0
69	48/56	1,0:1,15
70	51/56	1,0:1,25
71	24/48	1,15:1,0
72	24/51	1,25:1,0
73	24/80/84	1,0:1,4:1,0

Mischung Nr.	Farbstoff Nr.	Gew.verhältnis
74	56/82/87	1,0:1,2:1,0
75	56/79	1,3:0,9
76	24/78	1,3:1,0
77	24/81	1,3:1,0
78	56/73/85	1,0:1,0:1,4
79	24/73/77	0,8:1,3:1,5
80	24/59/61/88	1,2:0,8:3,04:0,95
81	56/60/64/66	1,04:3,04:0,95:0,85
82	24/66/69	1,0:1,0:1,4
83	57/69/73	1,17:1,69:0,9
84	56/70/73	1,0:1,0:1,1
85	24/75/76	1,8:0,4:1,4
86	24/68/75/76	1,8:0,7:0,4:1,4
87	56/74/76	1,0:1,2:0,7
88	58/71/73	0,8:1,4:0,95

Vorschrift für die thermische Übertragung:

a) 10 g Farbstoffmischung werden, gegebenenfalls unter kurzzeitigem Erwärmen auf 80 bis 90°C, in 100 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines Bindemittels auf Basis von Polyvinylbutyral in einem Methylethylketon/Toluol/Cyclohexanon-Gemisch (4,5:2:2 v/v/v) eingerührt.

Das Gemisch wird mit einer 10 µm Rakel auf eine Polyesterfolie von 6 µm Dicke, auf deren Rückseite eine geeignete Gleitschicht aufgebracht ist, aufgerakelt und mit einem Föhn 1 Minute trockengeblasen. Bevor das Farbband verdruckt werden kann, muß es mindestens 24 Stunden an der Luft nachtrocknen, da Restlösungsmittel den Druckvorgang beeinträchtigen können.

b) Die Farbbänder werden auf einer rechnergesteuerten Versuchsanordnung, die mit einem handelsüblichen Thermokopf ausgestattet ist, auf handelsübliches Videoprintpapier (Color Videoprint Paper der Firma Hitachi) verdruckt.

Durch Veränderung der Spannung wird die Energieabgabe des Thermokopfs gesteuert, wobei die eingestellte Impulsdauer 7 ms beträgt und immer nur ein Impuls abgegeben wird. Die abgegebene Energie liegt zwischen 0,5 und 2,0 mJ/Dot.

Da die Höhe der Anfärbung direkt proportional der zugeführten Energie ist, kann ein Farbkeil erzeugt und spektroskopisch ausgewertet werden.

Aus der graphischen Auftragung der Farbtiefe gegen die zugeführte Energie je Heizelement wird der Q*-Wert (= Energie in mJ für den Extinktionswert 1) und die Steigung m in 1/mJ ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind zusammen mit den λ_{max}-Werten (gemessen auf dem getemperten Videoprintpapier) und den Werten für die Lichtechtheit (LE) in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Als Wert für die Beurteilung der Lichtechtheit ist die Anzahl der Bestrahlungsstunden angegeben, nach der 20 % der ursprünglich vorhandenen Farbstoffmenge zerstört war.

Die Werte für Q* und m wurden an Drucken gemessen, die 90 Sekunden bei 120°C getempert wurden. Die Bestimmung der Lichtechtheit erfolgte an ungetemperten Drucken.

Tabelle 8

Mischung Nr.	λ_{max} [nm]	LE (h)	Q* [$\frac{mJ}{Dot}$]	m [$\frac{1}{mJ}$]
1	535	27		
2	551	21		
3	548	19		
4	574	18		
5	547	16		
6	579	16		
8	625	30		
9	603	11		
10	640	50	1,17	1,13
11	639	50	1,15	1,11
12	623	17	0,94	2,68
13	619	20	0,80	1,83
14	620	11	0,95	2,12
15	622	12	0,94	2,23
16	580	13	1,07	1,71
17	620	32	0,99	1,99
18	621	40	1,02	2,44
19	622	13	0,96	1,41
20	621	11	1,00	2,31
21	581	15	0,99	2,25
22	527	14	0,98	2,15
23	644	22	1,10	1,74
24	644	15	1,08	1,81
25	623	10	1,03	2,09
26	621	32	0,98	2,16
27	629	20	0,95	2,52
28	617	16	0,96	2,32
29	573	15	0,95	2,62
30	619	14	0,70	2,27
31	627	13		
32	615	9		
33	534	7		
34	564	9		
35	566	9		
36	583	12		
37	590	14		

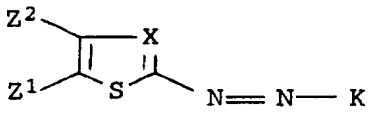
Mischung Nr.	λ_{max} [nm]	LE (h)	Q* [$\frac{mJ}{Dot}$]	m [$\frac{1}{mJ}$]
38	610	10		
39	606	13		
40	604	13		
41	596	20		
42	499	20	1,12	1,70
43	488	21	1,14	1,62
44	619	14	0,94	2,52
45	602	11	0,89	3,00
46	619	10	0,87	1,64
47	620	12	0,84	1,47
48	518	18	1,04	2,43
50	580	18	0,95	2,63
52	597	15	0,92	2,43
53	561	26	0,90	2,53
54	535	20	0,87	2,55
55	519	18	0,81	2,48
56	566	15		
57	547	16		
58	507	14	1,07	1,61
59	459	12		
60	564	6		
61	588	20		
62	618	32	0,96	2,53
63	625	15	0,95	2,28
64	622	14	1,00	2,21
65	518	18	1,04	2,43
66	621	18	0,92	2,56
69	593		1,07	1,84
70	593		0,96	2,56
71	580		1,06	1,91
72	581		0,93	2,88
73	580		0,96	2,90
74	591		0,95	2,79
75	593		0,93	3,00
78	593		1,21	1,67
79	477		1,19	1,88
80	610		1,18	1,59
81	506		1,17	1,30

Mischung Nr.	λ_{max} [nm]	LE (h)	Q* [$\frac{mJ}{Dot}$]	m [$\frac{1}{mJ}$]
82	587		1,15	1,63
83	587		1,18	1,55
84	595		1,24	1,36
85	535		1,05	1,87
86	584		1,10	1,77
87	581		1,20	1,36
88	583		1,24	1,42

Die Mischungen Nr. 69 bis 73, 75, 76, 78, 83 und 84 ergeben nach dem Verdrucken im Bild ansprechende Grau- und Schwarztöne mit minimalem Farbstich.

Patentansprüche

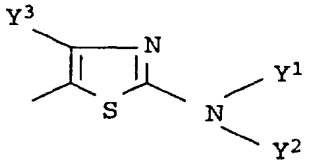
1. Farbstoffmischungen, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe (F1) der Formel I



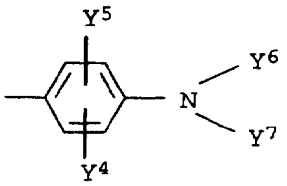
(I),

in der

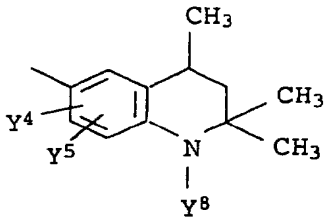
K für einen Rest der Formel



,



oder



steht und

X Stickstoff oder den Rest C-Z^3,

Z^1 Nitro, Cyano, C_1-C_6-Alkanoyl, Benzoyl, C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, C_1-C_8-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T für den Rest einer CH-aciden Verbindung der Formel H_2T steht,

Z^2 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1-C_8-Alkylthio, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylthio, C_1-C_8-Alkylsufonyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenylsulfonyl oder C_1-C_8-Alkoxycarbonyl,

Z^3 C_1-C_8-Alkoxycarbonyl, Cyano, Nitro oder Wasserstoff,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy, deren Alkylkette jeweils durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Phenyl substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5-C_7-Cycloalkyl, C_3-C_4-Alkenyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Y^1 und Y^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome aufweisen kann, oder Y^1 auch Wasserstoff,

Y^3 C_1-C_{10}-Alkyl, C_5-C_7-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Hydroxy, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylsulfonylamino, C_1-C_8-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino oder den Rest $-NHCOY^9$ oder $-NHCO_2Y^9$, wobei Y^9 die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, Tolyl oder C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,

Y^5 Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy und

Y^6 und Y^7, a) für den Fall, daß X der Rest C-Z^3 ist, unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyloxy, deren Alkylkette jeweils durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder Phenyl substituiert ist und durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5-C_7-Cycloalkyl, C_3-C_4- Alkenyl, gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl oder Y^6 und Y^7 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome aufweisen kann, oder b) für den Fall, daß X Stickstoff ist, jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist und durch 1 Sauerstoffatom in Etherfunktion

unterbrochen sein kann, mit der Maßgabe, daß im Fall b) Y^6 und Y^7 verschieden voneinander sind, und

Y^8 Wasserstoff oder den Rest Y^1 bedeuten,

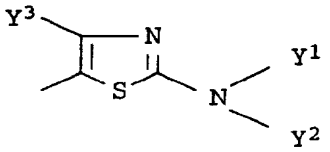
einen oder mehrere Farbstoffe (F2), die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 410 bis 530 nm aufweisen und gegebenenfalls einen oder mehrere Farbstoffe (F3), die ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 600 bis 700 nm aufweisen, wobei die Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums der Farbstoffe F2 und F3 mindestens 2000 cm^{-1} beträgt.

2. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe F2 und F3 aus der Klasse der Monoazo- oder Disazofarbstoffe, der Methinfarbstoffe, der Azamethinfarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe oder der Chinophthalonfarbstoffe stammen.

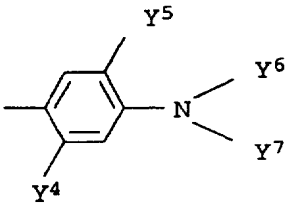
3. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe F2 und F3 aus der Klasse der Monoazo- und/oder der Methinfarbstoffe stammen.

4. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I in der Z^1 Cyano, C_1-C_4-Alkanoyl oder einen Rest der Formel $-CH=C(CN)_2$ oder $-CH=C(CN)COOQ$, worin Q für C_1-C_8-Alkyl steht, und Z^2 C_1-C_4-Alkyl, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy bedeuten.

5. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der K für einen Rest der Formel



oder



steht, in der

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, oder Y^1 auch Wasserstoff,

Y^3 C_1-C_6-Alkyl, C_5-C_7-Cycloalkyl, Phenyl oder Thienyl,

Y^4 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl,

Y^5 Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkoxy und

Y^6 und Y^7 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_{10}-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert ist, bedeuten.

6. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Azofarbstoffe F1 der Formel I, in der X Stickstoff oder den Rest C-CN bedeutet.

7. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe F2 und einen oder mehrere Farbstoffe F3.

8. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Farbstoffe F2 und F3 einen oder mehrere Farbstoffe aus der Klasse der Monoazofarbstoffe und/oder der Methinfarbstoffe.

9. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischungen, 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F1 sowie 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe F2 und gegebenenfalls F3.

10. Verfahren zur Übertragung von Farbstoffen von einem Träger auf ein mit Kunststoff beschichtetes Papier durch Diffusion oder Sublimation mit Hilfe einer Energiequelle, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger verwendet, auf dem sich eine Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 befindet.

11. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man die synthetischen Materialien mit einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ıal Application No
PCT/EP 97/01201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/22 B41M5/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 579 299 A (AGFA GEVAERT NV) 19 January 1994 see page 3, line 40 - page 5, line 35 ---	1-10
X	EP 0 453 020 A (AGFA GEVAERT NV) 23 October 1991 see the whole document ---	1-10
X	EP 0 392 359 A (BASF AG) 17 October 1990 see the whole document ---	1-6,11
X	EP 0 311 910 A (BASF AG) 19 April 1989 see the whole document ---	1-6,11
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 July 1997	07. 08. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 97/01201

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RESEARCH DISCLOSURE, no. 353, 1 September 1993, pages 615-627, XP000402956 "DYE-DONOR ELEMENTS AND DYE-RECEIVING ELEMENTS FOR THERMAL TRANSFER" see page 616, last paragraph	1,10
X,P	DE 44 37 166 A (BASF AG) 25 April 1996 see abstract see page 11; example 26 see page 16, line 5 - line 65	1-6,10
X	EP 0 450 434 A (BASF AG) 9 October 1991 see the whole document	1,11
A	EP 0 392 358 A (BASF AG) 17 October 1990 see abstract	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Intern al Application No
PCT/EP 97/01201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0579299 A	19-01-94	EP 0578870 A	19-01-94
		AT 146135 T	15-12-96
		AT 147017 T	15-01-97
		DE 69215864 D	23-01-97
		DE 69215864 T	19-06-97
		DE 69307037 D	13-02-97
		DE 69307037 T	26-06-97
		JP 6092045 A	05-04-94
		JP 6092046 A	05-04-94
		US 5366951 A	22-11-94
		US 5476746 A	19-12-95
		US 5616697 A	01-04-97
		AT 147016 T	15-01-97
		DE 69307036 D	13-02-97
		DE 69307036 T	26-06-97
		EP 0579297 A	19-01-94
		JP 6108380 A	19-04-94
		US 5510225 A	23-04-96
EP 0453020 A	23-10-91	CA 2040839 A	21-10-91
		DE 69106759 D	02-03-95
		DE 69106759 T	06-07-95
		JP 4226393 A	17-08-92
		US 5169828 A	08-12-92
EP 0392359 A	17-10-90	DE 3911949 A	18-10-90
		DE 59003652 D	13-01-94
		JP 2294364 A	05-12-90
		US 5062861 A	05-11-91
EP 0311910 A	19-04-89	DE 3734586 A	03-05-89
		DE 3876926 A	04-02-93
		JP 1132666 A	25-05-89
		US 4908041 A	13-03-90
DE 4437166 A	25-04-96	WO 9611987 A	25-04-96
EP 0450434 A	09-10-91	DE 4010512 A	10-10-91
		DE 59102681 D	06-10-94
		JP 4224871 A	14-08-92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

Interna l Application No
PCT/EP 97/01201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0450434 A		US 5112362 A	12-05-92
EP 0392358 A	17-10-90	DE 3911950 A	18-10-90
		DE 59003651 D	13-01-94
		JP 2294368 A	05-12-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/22 B41M5/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 579 299 A (AGFA GEVAERT NV) 19.Januar 1994 siehe Seite 3, Zeile 40 - Seite 5, Zeile 35 ---	1-10
X	EP 0 453 020 A (AGFA GEVAERT NV) 23.Oktober 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-10
X	EP 0 392 359 A (BASF AG) 17.Oktober 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-6,11
X	EP 0 311 910 A (BASF AG) 19.April 1989 siehe das ganze Dokument --- -/--	1-6,11

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30.Juli 1997	07. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Dauksch, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01201

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 353, 1.September 1993, Seiten 615-627, XP000402956 "DYE-DONOR ELEMENTS AND DYE-RECEIVING ELEMENTS FOR THERMAL TRANSFER" siehe Seite 616, letzter Absatz	1,10
X,P	DE 44 37 166 A (BASF AG) 25.April 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 11; Beispiel 26 siehe Seite 16, Zeile 5 - Zeile 65	1-6,10
X	EP 0 450 434 A (BASF AG) 9.Oktober 1991 siehe das ganze Dokument	1,11
A	EP 0 392 358 A (BASF AG) 17.Oktober 1990 siehe Zusammenfassung	1-11

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0579299 A	19-01-94	EP 0578870 A	19-01-94
		AT 146135 T	15-12-96
		AT 147017 T	15-01-97
		DE 69215864 D	23-01-97
		DE 69215864 T	19-06-97
		DE 69307037 D	13-02-97
		DE 69307037 T	26-06-97
		JP 6092045 A	05-04-94
		JP 6092046 A	05-04-94
		US 5366951 A	22-11-94
		US 5476746 A	19-12-95
		US 5616697 A	01-04-97
		AT 147016 T	15-01-97
		DE 69307036 D	13-02-97
		DE 69307036 T	26-06-97
		EP 0579297 A	19-01-94
		JP 6108380 A	19-04-94
		US 5510225 A	23-04-96
EP 0453020 A	23-10-91	CA 2040839 A	21-10-91
		DE 69106759 D	02-03-95
		DE 69106759 T	06-07-95
		JP 4226393 A	17-08-92
		US 5169828 A	08-12-92
EP 0392359 A	17-10-90	DE 3911949 A	18-10-90
		DE 59003652 D	13-01-94
		JP 2294364 A	05-12-90
		US 5062861 A	05-11-91
EP 0311910 A	19-04-89	DE 3734586 A	03-05-89
		DE 3876926 A	04-02-93
		JP 1132666 A	25-05-89
		US 4908041 A	13-03-90
DE 4437166 A	25-04-96	WO 9611987 A	25-04-96
EP 0450434 A	09-10-91	DE 4010512 A	10-10-91
		DE 59102681 D	06-10-94
		JP 4224871 A	14-08-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 97/01201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0450434 A		US 5112362 A	12-05-92
EP 0392358 A	17-10-90	DE 3911950 A	18-10-90
		DE 59003651 D	13-01-94
		JP 2294368 A	05-12-90